

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-259961

(43)Date of publication of application : 20.11.1991

(51)Int.Cl.

C09C 1/28

C01B 33/12

C08K 3/36

C08K 9/02

(21)Application number : 02-058680

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1990

(72)Inventor : SHIMADA TAKEO
SHIMADA SADAHIKO
MIYABE TAKEO
YAMAZAKI NOBUYUKI
KONOSE YUTAKA
YOSHIKAWA KYUZO

(54) SILICA FILLER AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a silica filler giving a semiconductor-sealing resin compsn. excellent in flowability, prevention of flash formation, and high-temp. strengths by fusion bonding, to the surface of a fused spherical silica having a specified particle size, a fine-particle silica having a particle size smaller than that of the spherical silica.

CONSTITUTION: A mixture of a coarse-particle fused spherical silica having a mean particle size of 10-40 μ m with a fine-particle silica having a mean particle size of 1-5 μ m is subjected to a thermal treatment at 1100-1300° C to fusion-bond the fine-particle silica to the surface of the coarse particle silica, giving a silica filler. The obtd. filler has excellent properties, esp. improved high-temp. strengths which are the defects of the conventional spherical silica filler, and gives a semiconductor-sealing resin compsn. showing an excellent balance among flowability, prevention of flash formation, and high-temp. strengths.

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-259961

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 C 1/28
C 01 B 33/12
C 08 K 3/36

識別記号

P A P
F
K A H

庁内整理番号

6904-4 J
6570-4 G
7167-4 J ※

⑭ 公開 平成3年(1991)11月20日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 シリカファイラーおよびその製造方法

⑯ 特 願 平2-58680

⑰ 出 願 平2(1990)3月9日

⑱ 発 明 者 島 田 武 夫 福島県田村郡三春町天王前3番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

⑲ 発 明 者 島 田 貞 彦 福島県田村郡三春町天王前3番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

⑳ 発 明 者 宮 辺 武 夫 福島県田村郡三春町天王前3番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

㉑ 発 明 者 山 崎 信 幸 福島県田村郡三春町天王前3番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

㉒ 出 願 人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 高 畑 正 也
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

シリカファイラーおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 平均粒径10~40 μ mの熔融球状シリカの粒子表面に該シリカ粒子よりも微細なシリカ粒子を融着させてなることを特徴とするシリカファイラー。

2. シリカファイラーは、平均粒径1~5 μ mの微細球状シリカを全重量当り10~50wt%融着してなる請求項1記載のシリカファイラー。

3. シリカファイラーは、BET比表面積が2~6 m^2/g である請求項1又は2記載のシリカファイラー。

4. 平均粒径10~40 μ mの粗粒熔融球状シリカと平均粒径が1~5 μ mの微細シリカとの混合物を1100~1300℃の温度で加熱処理することを特徴とするシリカファイラーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、シリカファイラーおよびその製造方法に関する。更に詳細には、半導体の樹脂封止用シリカファイラーとして好適な特定の粒子特性をもつシリカファイラーおよびその工業的に有利な製造方法に係るものである。

〔従来の技術〕

半導体の樹脂封止は、エポキシ樹脂を代表とする樹脂に、特にシリカを主体とする多量のフィラーを充填した樹脂組成物の封止材料によってなされるが、この関係については既に数多くの特許が公開されている。

従来、半導体の樹脂封止材のフィラーとして熔融シリカの粉碎品が利用されているが、近時、半導体の集積度が上がるにつれて高充填性の樹脂封止が要求され、樹脂の流動性を改善するために従来の粉碎品に代わって熔融球状シリカがフィラーとして不可欠となってきている。

特公昭54-43201号公報、特公昭61-57347号公報などに記載のある発明はこの種の樹脂組成物

を対象としたものであり、微細な球状粒子や平均粒径 1~60 μ m の熔融球状シリカを用いることが示されている。

このように、樹脂封止材用のシリカフィラーには、ボールミル等で粉碎した破砕状の結晶性又は非晶質シリカや、高温火災中で熔融した球状シリカ等があって、それらの 1 種又は 2 種以上を粒度調整したものを用いることも知られている（特開昭 54-141569 号公報、特開昭 55-29532 号公報、特開昭 56-10947 号公報、特開昭 57-212225 号公報、特開昭 62-261161 号公報）。

〔発明が解決しようとする課題〕

近年、高集積度 IC メモリーの分野では、パッケージはピン挿入型から表面実装型で薄型かつ小型化、多ピン化の傾向を強めている。また、IC メモリーの集積度の向上につれて IC チップの面積は大きくなっており、パッケージに占めるチップの占有率がますます大きくなってきている。これにともないパッケージには、チップとパッケージ組成物の熱膨張率の差に起因する熱応力に基づ

方、球状シリカはその逆の傾向にある。従って多くの場合は両者のシリカを適宜配合し、流動性を犠牲にした配合系で樹脂封止している。

例えば、前記特開昭 56-10947 号公報や特開昭 57-212225 号公報には、結晶性シリカ粉末と熔融シリカ粉末との混合物を、特開昭 62-261161 号公報には、破砕シリカと球状シリカとの混合物をフィラーとするものが開示されているが、本発明者らの実験によれば、封止用樹脂組成物の流動性とバリ特性を同時に満たすような高充填可能なフィラーとして使用することができない。

また、球状シリカと破砕状シリカとの単なる混合では多くの場合、その混合物は両者の利点を引き出すことが出来ないのみならず、フィラーとしての信頼性に欠けることも判った。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、叙上の事実に鑑み数多くの実験と研究を重ねた結果、樹脂封止用フィラーとして高充填可能なフィラーとして形状や粒度は勿論のこと、それらが異なるシリカ粒子との相互の物理

的結合関係が重要な問題点となっている。

パッケージ組成物の熱膨張率は、該組成物中のシリカフィラーの含有量の増大に応じて小さくなる。そこで該組成物中のシリカ含有量を上げるためには、組成物の流動性の向上なしには達成できず、そのため従来用いられていた破砕シリカに代わって、球状シリカを用いることが検討された。球状シリカを使用した場合は確かに流動性が向上するため、組成物中のシリカ含有量を増大することができるけれども、当該樹脂組成物の成型時にバリが発生しやすいという問題点がでてきた。また表面実装方法が主流になるにつれて、従来あまり問題にされていなかったパッケージクラック（吸湿後のハンド温度における熱時強度の低下に起因するリフロー炉に入れた場合に生じるクラック）が新たな問題として指摘され、特に球状シリカを多量配合した場合、熱時強度の不足によるパッケージクラックが生じ易いことが判明した。

一般に破砕シリカは樹脂組成物の流動性に劣る反面、バリ特性、高温強度特性が優れており、一

般的結合関係が極めて重要であることを知見して、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明により提供されるシリカフィラーは、平均粒径 10~40 μ m の熔融球状シリカの粒子表面に該シリカ粒子よりも微細なシリカ粒子を融着させてなることを特徴とするものである。

更に、本発明は上記シリカを工業的に有利な製造方法を提供することにより、その特徴とするのは、平均粒径 10~40 μ m の粗粒熔融球状シリカと平均粒径が 1~5 μ m の微細なシリカとの混合物を 1100~1300℃ の温度で加熱処理することにある。

本発明につき詳説する。

本発明に係るシリカフィラーは、前記したごとく比較的粒径の大きな熔融球状シリカの表面に微粒球状シリカを融着してなることを特徴とする。

すなわち本発明に係るシリカフィラーは、これを充填した樹脂組成物に対して球状シリカのもつ高い流動性を保持しつつ、微粒融着による形状効果により球状シリカ単独では得られないバリ特性と高温強度特性を同時に満足することができ、本

発明に係るシリカを適用して樹脂組成物を調製する場合の自由度の幅を拡大させるものである。

本発明に係る粗粒熔融球状シリカは熔融前の出発原料に関して特に規制はなく、天然の珪石粉碎品、合成石英粉碎品、アルコキシシラン等の加水分解により得られたもの、珪酸ソーダと酸との反応により得られるもの等が利用できる。通常は、これらの粉末シリカを酸素-可燃性ガス炎に分散させて熔融球状化している。

本発明に係るシリカフィラーにおいて粗粒熔融球状シリカは、その平均粒径が $10\sim 40\mu\text{m}$ であることが重要である。この理由は $40\mu\text{m}$ 以上の場合、その中に含まれる粗大粒子が金型のゲート部分に詰まる虞れがあると共に微粒部分の不足によるスリットバリが発生するため好ましくない。一方、逆に $10\mu\text{m}$ 以下の場合、粗粒部分の不足による流動性の低下及びエアベントバリが発生するため好ましくない傾向があることによる。またかかる熔融球状シリカは、多くの場合 $0.3\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有している。比表面積は、球状シリカの

量は全重量当り $10\sim 50\text{wt}\%$ の範囲が良く、 $10\text{wt}\%$ 未満では融着による高温強度の改善効果が無く、また $50\text{wt}\%$ 以上融着させた場合は流動性が低下する。

このように本発明に係るシリカフィラーは、粒度の異なる2種のシリカ粒子が相互に融着した状態で結合していることが特徴となっている。ここに融着とは、後述する $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ の焼成条件下で粗粒シリカ粒子表面に微細シリカが焼結乃至溶着して物理的に密に結合した状態をいう。従って、この融着状態は必ずしも完全な融着を意味するものではない。

粗粒球状シリカの表面に微細なシリカを融着させたシリカフィラーの比表面積は $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 程度であり、好ましくは $2\sim 6\text{m}^2/\text{g}$ が良い。 $2\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合は高温強度の改善効果が少なく、また流動性も不足であり、逆に $6\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合は、これを用いて樹脂組成物にした場合の吸水率(PCTテスト $120^\circ\text{C}\times 24\text{hrs}$)が多くなり、吸水後の高温強度が低下する問題が生じてくる。

熔融化度の指標の一つとして捉えられ $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 未満のものとは経済的に有利な工業生産が不可能であり、逆に $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上の場合には熔融球状化が不十分であり、満足すべき流動性が得られない。

本発明に係るシリカフィラーは、前記の如き球状シリカに微細なシリカ粒子が融着されたものであるが、この微細シリカは結晶質若しくは非晶質のいずれであってもよく、又天然若しくは合成のいずれであってもよい。

また、形状は特に限定はないけれども、好ましくは球状がよい。

さらに微細化の程度は、熔融球状シリカの平均粒子径や微細粒子の形状その他の物性等によって一様ではないけれども、平均粒子径として粗粒球状シリカの $1/2$ 以下であることが少なくとも必要である。この理由は、微細化度合が不充分であるとシリカフィラーとしての流動性が低下してくるからである。従って、多くの場合、平均粒径が $1\sim 5\mu\text{m}$ のものが好ましい。

粗粒球状シリカに対する微粒球状シリカの融着

なお、本発明に係る球状シリカの前記粒度特性はいずれもレーザー散乱光法による粒度分布測定法に基づく値であり、その測定機種としては例えば、SKレーザー(セイシン企業)やシーラスレーザー(シーラス社)等が挙げられる。

また、シリカフィラーの粒子が球状であるか破砕状であるか否かは、電子顕微鏡又は普通の顕微鏡にて容易に確認することができ、本発明で言う球状とは真球ないしは実質的に角のない丸味のある粒子状態であるものをいう。

次に本発明に係るシリカフィラーの製造方法につき詳述する。本発明における粗粒球状シリカは次のような方法により工業的に有利に製造することができる。

すなわち、所定の粒度特性と比表面積を有する原料シリカ粉を、火炎熔融炉に供給して熔融球状化することにより製造でき、この方法は公知である。

即ち、熔融球状化は、酸素-可燃性ガスの燃焼による火炎、多くの場合、酸素、プロパン炎にて

行うが、そのシリカの融点以上の温度にある火災が得られれば、ガスの種類、熔融方法については特に限定するものではない。

なお、この工程において使用できるシリカ原料は、特に限定されるものではないが、可能な限り高純度の天然又は合成シリカであることが望ましい。

天然シリカとしては、精製された珪石、珪砂、水晶等が挙げられ合成シリカとしては、ハロゲン化珪素の加水分解によるもの、エチルシリケートの如きオルガノシリケートの加水分解物又は珪酸アルカリ水溶液の中和に基づくシリカ等が挙げられる。

特に、珪酸アルカリ水溶液を鉱酸との中和反応に基づいて得られる高純度シリカの製造法については、本出願人が既に開発に成功しており、工業的に有利なシリカ原料として用いることができるが、その詳細は、例えば特開昭61-48421号公報、特開昭61-48422号公報、特開昭61-178414号公報、特開昭62-12608号公報等に記載されている。

理シリカの物性等により一様ではないが、多くの場合、0.2～3時間の範囲でよい。

また、加熱処理後の粉体を必要に応じてフルイ操作を施して焼結粗粒をとり除いたり、また特定の粒度の球状フィラーを添加して粒度調整を行なっても良く、多くの場合、最終的に粒度調整を行なうことにより本発明に係るシリカフィラーを得ることができる。これをフィラーとした樹脂封止用組成物は流動性、バリ特性、高温強度特性のバランスをとることができるものである。

〔作用〕

本発明に係るシリカフィラーは、特定な粒子特性を有する粗粒熔融球状シリカの表面に特定な粒子特性を有する微細なシリカを所定量融着せしめたものをシリカフィラーとするものである。かかるシリカフィラーは、上記異なる二種のシリカ混合物を所望の加熱炉にて1100～1300℃の温度で多くても3時間以内で熱処理することにより、微細シリカ粒子が粗粒球状シリカの表面に融着することにより得られる。また、該シリカフィラーは、

本発明に係る微細なシリカは粗粒球状シリカと同様、その出発原料はいずれでも良いが平均粒径が1～5 μm であることが重要である。1 μm 未満の場合は工業的な取り扱い（カサ高、融着の際の付着、表面積の制御等）に問題があり、また流動性の低下が著しい。逆に5 μm 以上の場合は混合融着による流動性の向上効果が無い。また、微粒球状シリカの比表面積は10～100 m^2/g が好ましく、10 m^2/g 以下では混合、融着による流動性の向上効果が無く、100 m^2/g 以上の場合には融着時の比表面積の制御に問題がある。

かかる粗粒球状シリカと微細なシリカを混合して、本発明は、この混合物を1100～1300℃で焼成するところに特徴がある。

混合物の加熱処理に関しては、バッチ式、連続式のいずれでも良い。バッチ式の場合は電気炉、ガス炉等で所定の温度条件が達成できるもので焼成すれば良く、連続式の場合はロータリーキルン等の連続回転焼成装置が利用できる。

なお、加熱時間は、温度や加熱炉の種類、被処

樹脂、組成物において単なる二種混合物のフィラーと異なる好ましい特性を支える機能を持っている。

〔実施例〕

以下、本発明につき実施例および比較例を挙げて具体的に説明する。なお部は重量を表す。

(1)粗粒球状シリカの調製

R50 = 13.0 μm の合成シリカ粉末を酸素-プロパン火炎中に分散し熔融球状化した。得られたシリカは R50 = 33.0 μm 、BET 0.8 m^2/g で電子顕微鏡により確認したところ球状を呈していた。

(2)微細シリカの調製

R50 = 4.5 μm の合成シリカ粉末を酸素-プロパン火炎中に分散し熔融球状化した。得られたシリカは R50 = 2.0 μm 、BET 65.0 m^2/g で、電子顕微鏡により確認したところ実質的に球状であった。

(3) 封止用樹脂組成物の調製

組成物の配合

エポキシ樹脂 ⁽¹⁾ … 16.30 wt%	} 20wt%
ノボラック型フェノール樹脂 ⁽²⁾ … 8.15wt%	
2メチルイミダゾール … 0.11wt%	
OPワックス ⁽³⁾ … 0.27wt%	
カーボンブラック … 0.10wt%	
シリカフィラー … 80 wt%	

注⁽¹⁾ エピクロンN665、〔大日本インキ株式会社〕注⁽²⁾ パーカムTD2131、〔大日本インキ株式会社〕注⁽³⁾ ヘキスト社製

(4) 樹脂組成物の評価

上記の封止用エポキシ樹脂組成物を85～95℃の熱ロールで混練した後、該組成物の流動性とバリ特性、高温強度特性を評価した。

すなわち、流動性はトランスファー成形機でE M M I 1-66に基づくスパイラルフロー値を測定し、バリ特性は5～50μmのスリット幅を調整した金型の間隙に伸びるバリ長さの測定をもって評価した。

実施例 2

粗粒球状シリカ70部と微粒球状シリカ30部を混合したのち、実施例1と同様の操作を行ない R50=18.4μm、BET 4.2m²/g のシリカフィラーを得た。このシリカフィラーを用いて実施例1と同様に封止用樹脂組成物を調製し、流動性、バリ特性、高温強度を測定し、第1表の結果を得た。

比較例 1

粗粒球状シリカ単独で封止用樹脂組成物を調製し、流動性、バリ特性、高温強度を測定した。結果を第1表に示す。

比較例 2

実施例1の粗粒球状シリカと微粒球状シリカの混合物を焼成せずにそのまま用いて封止用樹脂組成物を調製し、流動性、バリ特性、高温強度を測定した。結果を第1表に示す。

実施例 3

実施例1の粗粒球状シリカと微粒球状シリカの混合物をロータリーキルンにて1200℃で連続的に焼成した。キルン内の平均滞留時間は約20分であ

なお、トランスファーモールドの条件は金型温度 170℃、樹脂圧70kg/cm²とした。

高温強度の測定は、金型により成型した試験片(4mm×10mm×100mm)を後硬化(180℃×4hrs 焼付)させたのち、JISK-6911 に準じてオートグラフ(鶴島製作所製)により 220℃での3点曲げ強度を測定した。吸水後、高温強度については後硬化終了後の試験片をPCT(120℃×24hrs)で吸水させたのち、220℃での3点曲げ強度を測定した。なお1回の測定には試験片6本を用い、その平均値を測定値とした。

実施例 1

粗粒球状シリカ80部と微粒球状シリカ20部を混合したのち、電気炉にて1200℃で2hrs 焼成し、微粒球状シリカを粗粒球状シリカ表面に融着させた。冷却後、粒度分布と比表面積を測定したところ R50=22.3μm、BET 3.1m²/g であった。

このシリカフィラーを用いて封止用樹脂組成物を調製し、流動性、バリ特性、高温強度を測定し第1表の結果を得た。

得られたシリカの粒径と比表面積を測定したところ R50=22.6μm、BET 4.4m²/g であった。このシリカフィラーを用いて封止用樹脂組成物を調製し流動性、バリ特性、高温強度を測定した。結果を第1表に併載した。

比較例 3

粗粒球状シリカ95部と微粒球状シリカ5部を混合したのち電気炉で1200℃×1hrs 焼成した。冷却後、粒度分布と比表面積を測定したところ R50=29.0μm、BET 2.3m²/g であった。

このシリカフィラーを用いて封止用樹脂組成物を調製し流動性、バリ特性、高温強度を測定した。結果を第1表に併載した。

以上、第1表の測定結果より実施例1～3については流動性、バリ特性、高温強度のバランスがとれており、特に吸水後高温強度については、球状シリカでは従来得られなかったような高い値になっている。これに対し、比較例1は流動性、バリ特性、高温強度全て不十分であり、比較例2は流動性は良いもののフィラーの比表面積が大きい

ために吸水率が大きく、吸水後高温強度が不十分である。比較例 3 は微粒球状シリカの混合割合が少ないために吸水後高温強度が不十分である。

第 1 表

特性 例	粒 度 (μm)	比表面積 (m^2/g)	スパイラル フロー (cm)	バリ 10 μm (mm)	バリ 50 μm (mm)	高 温 強 度		吸水率 (%)
						吸水前 220℃ (Kgf/mm ²)	吸水後 220℃ (Kgf/mm ²)	
実施例 1	22.3	3.1	7 2	1.0 以下	1.0	2. 5	1. 7	0.32
" 2	18.4	4.2	7 3	1.0 以下	1.0	2. 6	1. 8	0.33
" 3	22.6	4.4	7 4	1.0 以下	1.0	2. 6	1. 8	0.33
比較例 1	33.0	0.8	5 8	3.0	1.0	2. 0	1. 2	0.30
" 2	22.0	13.6	8 1	1.0 以下	1.0	2. 2	1. 4	0.40
" 3	29.0	2.3	7 0	2.0	1.0	2. 0	1. 2	0.31

比較例 4

実施例 1 の粗粒球状シリカと微粒球状シリカの混合物を電気炉で1400℃で30分焼成したところ、塊状に固くなったシリカ焼結体になりサラサラしたシリカ粉末は得られなかった。

〔発明の効果〕

以上の通り、本発明によれば球状シリカのもつ流動性をそのまま生かしながら、従来は球状シリカの欠点とされていた高温強度を微粒球状シリカを特定の方法で特定の量だけ融着させることにより改善し、よって優れた特性を有するシリカフィラーの提供が可能となる。

かかるシリカフィラーを用いて封止用樹脂組成物を調製した場合、その組成物は流動性、バリ特性、高温強度特性のバランスの優れたものが得られ、特に球状シリカフィラーの欠点であった高温強度特性を大幅に改善できる。

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

C 08 K 9/02

識別記号

KCN

庁内整理番号

7167-4 J

⑦発明者 木 ノ 瀬 豊

福島県田村郡三春町天王前 3 番地 日本化学工業株式会社
三春工場内

⑧発明者 吉 川 久 三

福島県田村郡三春町天王前 3 番地 日本化学工業株式会社
三春工場内